

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09077509 A**

(43) Date of publication of application: **25.03.97**

(51) Int. Cl.

C01B 33/152

B01J 13/00

B01J 19/00

C08G 77/06

C08J 5/18

C23C 24/08

(21) Application number: **07259432**

(22) Date of filing: **12.09.95**

(71) Applicant: **YAMAMURA GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **CHIYOU SOI
TANIGAMI YOSHINORI
TERAI RYOHEI**

**(54) FORMATION OF INDEPENDENT GEL FILM BY
SOL-GEL METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming an independent gel film having smoothness, denseness and uniform thickness without the need of high temp. treatment.

SOLUTION: A sol obtained by hydrolyzing and condensation polymerizing a starting material containing an organoalkoxy silane is spread on a supporting aq.

solution insoluble in the sol to make a gel. The independent gel film consisting essentially of an organopolysiloxane, in which the net-work unit of a three dimensional network structure is expressed by $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (where, R is an organic group selected from groups of methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, phenyl and a vinyl and (n) is $0 < n \leq 1.7$), is obtained by using organotrialkoxy silane alone or with a tetraalkoxysilane and/or diorganoalkoxy silane in combination as the starting material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-77509

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/152			C 0 1 B 33/152	A
B 0 1 J 13/00			B 0 1 J 13/00	D
19/00			19/00	K
C 0 8 G 77/06	NUB		C 0 8 G 77/06	NUB
C 0 8 J 5/18	CFH		C 0 8 J 5/18	CFH

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-259432

(22)出願日 平成7年(1995)9月12日

(71)出願人 000178826

山村硝子株式会社

兵庫県西宮市浜松原町 2 番21号

(72)発明者 張 祖依

兵庫県西宮市浜松原町 2 番21号 山村硝子
株式会社内

(72)発明者 谷上 嘉規

兵庫県西宮市浜松原町 2 番21号 山村硝子
株式会社内

(72)発明者 寺井 良平

兵庫県西宮市浜松原町 2 番21号 山村硝子
株式会社内

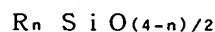
(74)代理人 弁理士 赤岡 迪夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 ゾルーゲル法による独立ゲル膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 ゾルーゲル法を用いて、三次元網目構造のオルガノポリシロキサンを主成分とする平滑かつ均一な厚みの独立ゲル膜を形成する方法を提供する。

【構成】 オルガノアルコキシシランを含有する出発原料を加水分解・重縮合させて得られたゾルをそのゾルが不溶の支持水溶液上に展開させ、ゲル化させる。出発原料として、オルガノトリアルコキシシラン単独か、それにテトラアルコキシシランおよび／またはジオルガノジアルコキシシランを併用し、三次元網目構造のネットワーク構成単位が、式



(ただし、Rはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、ビニル基から選ばれる有機基、nは $0 < n \leq 1.7$ である。)であるオルガノポリシロキサンを主成分とする独立ゲル膜を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】オルガノアルコキシシランを含有する出発原料を加水分解・重縮合させて得られたゾルをそのゾルが不溶の支持水溶液上に展開し、ゲル化させることを特徴とする独立ゲル膜の形成方法。

【請求項2】ゾルが不溶の支持水溶液は密度が 1.05 g/cm^3 以上の水溶液であることを特徴とする請求項1に記載の独立ゲル膜の形成方法。

【請求項3】粘度が室温で $5 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ 以上で、ゲル化するまでのゾルを用いることを特徴とする請求項1または2に記載の独立ゲル膜の形成方法。

【請求項4】支持水溶液中に含まれる水溶性有機溶媒の体積分率は30%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の独立ゲル膜の形成方法。

【請求項5】式： $\text{R}_n \text{SiO}_{(4-n)/2}$ ($0 < n \leq 1.7$) (Rはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、ビニル基から選ばれる有機基)で示されるネットワーク構成単位が三次元網目構造を形成するように反復結合しているポリシロキサンが主成分であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の独立ゲル膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】産業上の利用分野

本発明はゾルーゲル法を用いた独立膜の形成方法に関し、特に基板に直接薄膜を形成することが困難な、または表面の平滑性が要求される独立膜の形成方法に関する。

【0002】従来の技術及びその課題

ゾルーゲル法を用いる膜の形成方法として、ディップコート法とスピンコート法がよく使われる。ガラス、セラミックスのコート薄膜は膜厚の限界が $1.5 \mu\text{m}$ 程度である。それ以上の膜厚を実現しようとする、クラック、剥離等の問題が生じる事が知られている。そこで、膜厚を上げるにはコーティングと焼成を繰り返す方法が使用されている。その他、基板に膜を形成させ、薄膜を基板から剥がして、膜を形成する方法が公開されている（特開昭63-171670号公報、特開平1-222061号公報）。また、シリコンアルコキシド含有有機溶液と塩基性の水溶液との界面で、シリカのゲル厚膜を製造する方法が公開されている（特開平4-362033号公報）。更に、比重が大きい水銀上やトリステアリン、ジプロモエタン等の有機物の液体上に金属アルコキシドから得たゾルを展開し、ゲル厚膜を作製し、ガラス板とする方法（特開昭61-236620号公報、特開昭62-70237号公報）、同様のゾルを水溶液上に展開し、ゲル薄膜を得、ガラス薄膜とする方法（特開昭51-34219号公報）も公開されている。しかし、このような膜は多孔質で、無孔化するためには 1000°C 以上の高温で熱処理する必要がある、収縮による反りや割れの問題があった。加えて、水銀やジプロモエタン支持

液は有害であるため、また、トリステアリン等は常温で液体でないため、操作上の問題があり、水溶液上に展開するにしても金属アルコキシドから得たゾルは支持水溶液と接触すると速やかにゲル化するため、厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度までの薄膜しか作製できないという問題があった。そこで、本発明では、有機基含有ポリシロキサンのゾルが不溶の支持水溶液の自由表面に加水分解・重縮合反応により得たゾルを展開し、ゲル化させることにより、高温熱処理を必要としない、平滑かつ均一で密な厚膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0003】本発明の概要

本発明は、オルガノアルコキシシランを含有する出発原料を加水分解・重縮合させて得られたゾルをそのゾルが不溶の支持水溶液上に展開することを特徴とする独立ゲル膜の形成方法に関する。特に、式： $\text{R}_n \text{SiO}_{(4-n)/2}$ ($0 < n \leq 1.7$) (Rはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、ビニル基から選ばれる有機基)で示されるネットワーク構成単位が三次元網目構造を形成するように反復結合しているポリシロキサンより主としてなる独立膜の形成方法に関し、式： $\text{R}_n \text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ ($n=0, 1, 2$) (R'はメチル基、エチル基、プロピル基等の低級アルキル基)のアルコキシシランまたはオルガノアルコキシシランが主な出発原料として使用される。

【0004】本発明によれば、前記アルコキシシランやオルガノアルコキシシランの加水分解及び脱水、脱アルコール縮合によってシロキサン結合を形成させ、ゾル溶液を得るが、ゾルの支持水溶液に対する不溶性を上げるため、ゾルの反応状態と有機基(R)の含有量のコントロールが重要である。また、重合が進むと、ゾルと支持水溶液との親和性が減少するので、アルコール、アミン、界面活性剤などを添加した支持水溶液上にゾルを展開させることが好ましい。また、支持水溶液上に均一な膜を形成させるために支持水溶液の密度を調整する。上記方法によって、ゾルを支持水溶液上に均一に展開させ、更にゲル化させることにより、透明かつ平滑で密な独立厚膜が得られる。

【0005】好ましい実施態様

前記の式： $\text{R}_n \text{SiO}_{(4-n)/2}$ ($0 < n \leq 1.7$)で示されるポリシロキサンの独立ゲル膜の形成方法において、原料として、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメトキシシラン(TMOS)などのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン(MTMS)、メチルトリエトキシシラン(MTES)、エチルトリメトキシシラン(ETMS)、フェニルトリエトキシシラン(PhTES)などのトリアルコキシシラン、ジメチルジエトキシシラン(DMDE)、ジフェニルジメトキシシラン(DPhDM)等のジアルコキシシランの混合物を用いることができる。また、トリアルコキシシランを単独で用いても良い。式： $\text{R}_n \text{SiO}_{(4-n)/2}$ ($0 <$

3

$n \leq 1.7$ ）において、 $n \leq 1.7$ としたのは、 n が1.7を越えると、三次元網目構造が形成し難くなり、均一なゲル膜が得られ難いからである。また、 $0.2 \leq n \leq 1.6$ であることが更に好ましい。 $n \geq 0.2$ とすると、ゾルが支持水溶液と一層混合し難くなり、かつより透明度の高い膜が得られる。 $n \leq 1.6$ とすること、より高強度の膜が得られる。

【0006】上記原料に $1.4 \leq H_2O/Si \leq 4.0$ （モル比）となるように水を添加し、加水分解・重縮合反応を行うことが望ましい。 $H_2O/Si < 1.4$ （モル比）では、未反応のアルコキシ基が残り、独立膜の強度が劣化し易い。逆に、 $H_2O/Si > 4.0$ （モル比）では、オルガノアルコキシシランが多量に含まれる場合は分相が起こり易く、光学的に均一なゲル膜が得られ難くなる。テトラアルコキシシランが多量に含まれる場合には、支持液層にゾルが移行し易く、膜が得られ難くなる。水の添加量は $1.4 \leq H_2O/Si \leq 2.5$ （モル比）とするのが更に好ましい。

【0007】反応溶液のpHは反応溶液調製直後の初期値で7.0以下が好ましい。pH>7.0の条件では、所望の反応が進行し難い。反応の進行を速めるため酸触媒を添加し反応溶液の初期pHを5.0以下とするのが更に好ましい。使用する酸触媒は特に限定されず、硝酸、塩酸等の無機酸触媒、酢酸などの有機酸触媒が常法に従って使用される。

【0008】また、原料に多量のメチルトリアルコキシシランを用いる場合には、結晶の析出を抑制するため、特願平6-332515に記載したように、この原料に可溶の金属キレート化合物を添加することが好ましい。金属キレート化合物を用いない場合には、特願平6-87497に記載したように、水の添加を二段階に分ける等の複雑な操作が必要となる。

【0009】上記条件を満たすキレート化合物としては、 β -ジケトン類（1,3-ジオキソプロピレン類を有する化合物）の金属キレート、大環状ポリエーテル化合物金属キレート、 o, o' -ジヒドロキシ芳香族アゾ化合物金属キレート、 o -サリチリデンアミノフェノールおよびその誘導体の金属キレート等が挙げられる。金属イオンの種類は特に限定されないが、配位子との錯体生成定数の大きいものを選ぶ必要がある。具体的に例として、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム（III）、トリス（エチルアセトアセタト）アルミニウム（III）、トリス（ジエチルマロナト）アルミニウム（III）、ビス（アセチルアセトナト）銅（II）、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム（IV）、トリス（アセチルアセトナト）クロム（III）、トリス（アセチルアセトナト）コバルト（III）、および酸化チタン（II）アセチルアセトネート（ $(CH_3COCHCOCH_3)_2TiO$ ）等の β -ジケトン類金属キレート、希土類金属の β -ジケトン類金

4

属キレート、18-クラウン-6-カリウムキレート化合物塩、12-クラウン-4-リチウムキレート化合物塩、15-クラウン-5-ナトリウムキレート化合物塩等の大環状ポリエーテル化合物金属キレート、 o, o' -ジヒドロキシアゾベンゼンのアルミニウム、コバルト、銅、チタン等の金属キレート、 o -サリチリデンアミノフェノラト銅（II）、 o -サリチリデンアミノフェノラトアルミニウム（III）等の金属キレート等が挙げることができる。これらの金属キレート化合物がシラノールと相互作用し、重合反応をコントロールする働きを考えると考えられる。添加量に関しては、その効果に応じてメチルトリアルコキシシランに対して0.001~5モル%の範囲で添加するのが好ましい。0.001モル%より少ないと、結晶析出抑制効果が得られ難い。逆に5モル%より多く添加すると、キレート化合物が析出したり、ゲルの性質に影響を及ぼすおそれがある。金属キレート化合物は反応系へ配位子成分と金属成分を別々に添加し、その場でキレート化してもよい。金属キレート化合物の添加量はメチルトリアルコキシシランに対して0.01~1モル%とするのが更に好ましい。

【0010】一方、原料に多量のテトラアルコキシシランを用いる場合には、均一なゾルを得るため、アルコールを添加する方が好ましい。

【0011】上記の方法で作製したゾルを支持水溶液上に展開させるが、ゲル膜が十分固化するまで液面に留まるように水溶性無機金属塩類を水に溶かし、支持水溶液の密度を調整する。支持水溶液の密度は $1.05 g/cm^3$ 以上とするのが好ましい。このような水溶液を支持液として用いることにより、ゲル膜中の未反応アルコキシ基の加水分解・重縮合を進行させ、より強固なネットワークを持ったゲル膜とすることができると共に、生成したアルコールを効率よくゲル膜から除去することも可能である。また、ゾルとの親和性や表面張力を調整するため、支持液中にアルコール、アミン等極性を持つ有機溶媒や界面活性剤を添加しても良い。

【0012】ゾル液に関しては、初期の出発原料は極性が低く、反応が進むにつれて水が消費され、オリゴマーのシラノール基が増えると共にアルコールが生成するため溶媒の極性がオリゴマーを溶解するのに都合良い値になる。重合が進むと、オリゴマーの極性が減少する。従って、支持水溶液上に展開させるゾルはオリゴマーが支持水溶液層に移行しないよう、オリゴマーの水に対する溶解度の調整が重要となる。即ち、有機基の含有量とアルコールの濃度の調整および重合度のコントロールが必要である。粘度が $5 \times 10^{-3} Pa \cdot s$ 以上でゲル化するまでのゾルを用いるのが好ましい。粘度がこれより低いと、シラノールを多く含んだ低分子が多く、支持水溶液に溶けやすくなる。一方、支持水溶液に関しては、オルガノアルコキシシランを多量に含む原料から出発したゾルでは、重合が進行すると、支持水溶液との親和性

が小さくなり、展開し難くなるため、支持水溶液にアルコール等の水溶性有機溶媒を添加して親和性を調整する。有機基が多い場合、支持水溶液中のアルコールなどの水溶性有機溶媒は30vol%以下であることが好ましい。これより多い場合、ゾルが支持液層に溶け込み、膜が形成し難くなる。テトラアルコキシシランを多量に含む原料から出発したゾルの場合には、ゾルが支持液層に溶け込まないように、水溶性有機溶媒は10vol%以下であることが好ましい。具体的には、一定の反応時間経過後、支持水溶液中の有機溶媒濃度を変えて、ゾルが展開し易い支持水溶液組成を選べばよい。

【0013】本発明の方法で得られた膜は液面という自由表面上で形成されるため、表面平滑性の高い透明な独立膜を作製することができる。また、容器サイズおよび広がらせるゾルの量を変えることで、独立ゲル膜の膜厚を容易にコントロールすることができる。

【0014】また、出発原料にAl、Zr、Ti、Ge、B等のアルコキシドを添加することにより、多成分系の独立ゲル膜を形成することができる。膜の上に、更に異なった組成の重合可能なゾルを加え、組成分布をもたらしことも可能で、独立の複合膜を得ることもできる。

【0015】実施例1

メチルトリエトキシシラン（信越化学工業、LS-1890、以下MTES）に、蒸留水とMTESのモル比が1.25:1になるように蒸留水を添加した。蒸留水中の10wt%の水は触媒として0.1Nの硝酸を用いた。最初は2相の状態であるが、室温で攪拌を続けると、加水分解・重縮合反応が進むにつれて均一になり、10分間以内に透明になった。密閉の状態ですべて室温で2日間静置した後、反応によって生成したアルコールを理論値の70%エバポレーターで蒸発させ、オリゴマーを得た。更にMTESに対し0.1モル%のトリス（アセチルアセトナト）アルミニウム（III）（以下Al（AcAc）₃）を添加し、50℃で30分間保持した後、MTES 1モル当たり0.5モルの蒸留水を追加した。密閉状態で攪拌を続け、均一な溶液になってから、40℃で15時間静置した。得られたゾルの密度は1.01 g/cm³であり、粘度は13×10⁻³ Pa sであった。このゾルを密度が1.125 g/cm³のNaCl支持水溶液500 mlが入ったトレー（20×30 cm）に3 ml滴下し、均一に展開させた。室温で3日間静置して、厚さ約50 μmの透明なゲル膜を得た。

【0016】実施例2

実施例1のゾルを密度が1.125 g/cm³のNaCl水溶液450 mlとエタノール50 mlの混合液（密度：1.11 g/cm³）が入ったトレー（20×30 cm）に3 ml滴下した。室温で3日間静置して、厚さ約50 μmの透明なゲル膜を得た。

【0017】比較例1

実施例1のゾルを500 mlのイオン交換水の入ったトレー（20×30 cm）に3 ml滴下した。支持液の密度が小さいため、底に滴の状態です沈殿し、粒状のゲルになった。

【0018】比較例2

実施例1のゾルを密度が1.125 g/cm³のNaCl水溶液330 mlとエタノール170 mlの混合液が入ったトレー（20×30 cm）に3 ml滴下した。ゾルが支持液に溶け込み、膜が得られなかった。

【0019】実施例3

MTESに蒸留水とMTESのモル比が1.25:1になるように蒸留水を添加した。蒸留水中の10wt%の水は触媒として0.1Nの硝酸を用いた。均一になってから密閉の状態ですべて室温で2日間静置した後、反応によって生成したアルコールを理論値の80%エバポレーターで蒸発させた。次に、MTESに対し0.1モル%のAl（AcAc）₃とMTES 1モル当たり0.5モルの水を添加し、50℃で密閉状態で30分間攪拌し、溶液Aを得た。次に、テトラエトキシシラン（以下TEOS）とエタノールと水を1:2:1.5の比率（モル比）で混合した。蒸留水中の10wt%の水は触媒として0.1Nの硝酸を用いた。室温で密閉状態で2日間反応させた後、その溶液からTEOS 1モルに対して3モルのエタノールをエバポレーターで蒸発させ、溶液Bを得た。得られた溶液Aと溶液BをMTES:TEOS=1:1になるように混合した。密閉状態で30分間反応させた後、混合溶液中のTEOS 1モル当たり1モルの水を添加し、その液を40℃で密閉状態で20時間保持した。得られたゾルの密度は1.02 g/cm³であり、粘度は13×10⁻³ Pa sであった。このゾルを密度が1.125 g/cm³のNaCl支持水溶液500 mlが入ったトレー（20×30 cm）に3 ml滴下し、均一に展開させた。直ちにゲル化が起こり、透明な膜厚約60 μmのゲル膜を得た。

【0020】実施例4

MTESに蒸留水とMTESのモル比が1.25:1になるように蒸留水を添加した。蒸留水中の10wt%の水は触媒として0.1Nの硝酸を用いた。均一になってから密閉の状態ですべて室温で2日間静置した後、反応によって生成したアルコールを理論値の80%エバポレーターで蒸発させた。次に、ジメチルジエトキシシラン（以下DMDE）とAl（AcAc）₃と水を、MTES:DMDE:Al（AcAc）₃:H₂O=1:1:0.001:2.5（モル比）になるように添加した。密閉状態で50℃で約10分間攪拌してから、40℃で45時間保持した。得られたゾルの密度は0.96 g/cm³であり、粘度は8×10⁻³ Pa sであった。このゾルを密度が1.125 g/cm³のNaCl支持水溶液500 mlが入ったトレー（20×30 cm）に3 ml滴下し、均一に展開させた。1週間でゲル化が起こり、透明

7

8

な膜厚約 5 0 μ m のゲル膜を得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 24/08

C 2 3 C 24/08

C